

**(54) ADHESIVE COMPOSITION FOR SURFACE PROTECTION**

(11) 58-49768 (A) (43) 24.3.1983 (19) JP  
 (21) Appl. No. 56-148496 (22) 19.9.1981  
 (71) NITTO DENKI KOGYO K.K. (72) KENJIROU HAYASHI(3)  
 (51) Int. Cl. C09J3/14

**PURPOSE:** To prepare the titled composition free from increase of the adhesive force with time after bonding, by compounding an acrylic pressure-sensitive adhesive composition with a homopolymer of styrene or its derivative.

**CONSTITUTION:** An acrylic pressure-sensitive adhesive composition obtained by the copolymerization of an alkyl acrylate (e.g. methyl acrylate) and a functional monomer (e.g. acrylic acid, acylamide, etc.) is compounded with preferably 0.1~20wt% homopolymer of styrene or its derivative (e.g. 4-methylstyrene), and if necessary with additives such as a crosslinking agent (e.g. melamine compound), a tackifying resin, a filler, etc. to obtain the objective adhesive composition for surface protection.

**(54) METHOD FOR REUSING UREA USED IN PRECISION CASTING**

(11) 58-49769 (A) (43) 24.3.1983 (19) JP  
 (21) Appl. No. 56-140177 (22) 4.9.1981  
 (71) NAGOYA YUKAGAKU KOGYO K.K.(1) (72) SEIJI KAWAGUCHI(3)  
 (51) Int. Cl. C09J3/16, C08G12/36

**PURPOSE:** To obtain an adhesive having long potlife and excellent water resistance, boiling resistance, and weather resistance, by adding an aldehyde, etc. to urea flowed out during the precision casting process, and adding a resorcinol resin to the resultant urea precondensate.

**CONSTITUTION:** Urea flowed out during the precision casting process using urea as the lost material is (preferably after leaving to stand under hot condition and removing the bled higher fatty acid and wax from the urea) mixed with an aldehyde such as formaldehyde or an aldehyde donor such as paraformaldehyde, and made to react under heating in the presence of an alkali catalyst to obtain a urea precondensate, which is converted to and utilized as an adhesive by adding a resorcinol resin [a condensation product of resorcinol compound such as resorcinol, alkylresorcinol, etc. and an aldehyde (donor)].

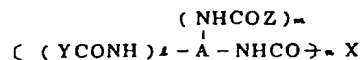
**USE:** Bonding of wood, textile, plastics, rubber, etc.

**(54) AGENT FOR IMPROVING ADHESIVITY OF ORGANIC POLYMERIC MATERIAL**

(11) 58-49770 (A) (43) 24.3.1983 (19) JP  
 (21) Appl. No. 56-148364 (22) 17.9.1981  
 (71) DAIICHI KOGYO SEIYAKU K.K. (72) SUMIO GOTOU(2)  
 (51) Int. Cl. C09J3/16, C08G18/38, C08G18/80, C09J5/02

**PURPOSE:** To provide the titled improving agent having high stability, composed of a specific heat-reactive water-soluble polyurethane resin, and capable of improving the adhesivity of various surfaces of natural and synthetic polymers, fortifying the adhesivity of an adhesive layer and giving a flexible adhesive layer.

**CONSTITUTION:** The objective improving agent is composed of a heat-reactive water-soluble urethane resin of formula [A is 3~5 functional organic polyisocyanate residue; Y is blocking agent residue capable of releasing isocyanate group by heat-treating; Z is residue of a compound having  $\geq 1$  active hydrogen atom and  $\geq 1$  anion-forming group in the molecule; X is (i) a polyhydric alcohol having 2~4 OH groups, (ii) a polyvalent amine having 2~4 primary and/or secondary amino groups, etc., having 2~4 active hydrogen atoms and an average molecular weight of  $\leq 5,000$ ; n is integer of 2~4; l+m is integer of 2~4 and  $m \geq 0.25$ ].



⑨ 日本国特許庁 (JP)  
⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開  
昭58—49770

⑫ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 09 J 3/16  
// C 08 G 18/38  
18/80  
C 09 J 5/02

識別記号

庁内整理番号  
7102—4 J  
7016—4 J  
7016—4 J  
6820—4 J

⑬ 公開 昭和58年(1983)3月24日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 11 頁)

⑭ 有機高分子材料の接着性改良剤

⑮ 特 願 昭56—148364  
⑯ 出 願 昭56(1981)9月17日  
⑰ 発 明 者 後藤澄夫  
守山市三宅町70の15  
⑱ 発 明 者 土居猛

近江八幡市中小森町89の14  
⑲ 発 明 者 佐藤一雄  
京都市下京区西七条東久保町19  
⑳ 出 願 人 第一工業製薬株式会社  
京都市下京区西七条東久保町55  
番地  
㉑ 代 理 人 弁理士 新実健郎 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

有機高分子材料の接着性改良剤

2. 特許請求の範囲

一般式  $(\text{NHCOZ})_m$   
 $[(\text{YCONH})_n - \text{A} - \text{NHCOZ}]_p \cdot \text{X}$

(ただし、

A: 官能数 3 ~ 5 の有機ポリイソシアネート  
残基、

Y: 熱処理により、イソシアネート基を遊離  
するブロック剤残基、

Z: 分子中、少なくとも 1 個の活性水素原子  
及び少なくとも 1 個のアニオン形成性基  
を含有する化合物の残基、

X: 2 ~ 4 個の活性水素原子を有し、平均分  
子量が 5000 以下である下記 (a) ~ (g) から  
なる群から選ばれる化合物の残基、

(a) 2 ~ 4 個の水酸基を有する多価アルコ  
ール類、

(b) 2 ~ 4 個の第 1 級及び / 又は第 2 級ア  
ミノ基を有する多価アミン類、

(c) 2 ~ 4 個の第 1 級及び / 又は第 2 級ア  
ミノ基と水酸基を有するアミノアルコー  
ル類、

(d) 2 ~ 4 個の水酸基を有するポリエステ  
ルポリオール類、

(e) 2 ~ 4 個の水酸基を有するポリブタジ  
エンポリオール類及びそれらと他のビニ  
ルモノマーとの共重合体、

(f) 2 ~ 4 個の水酸基を有するポリクロロ  
アレンポリオール類及びそれらと他のビ  
ニルモノマーとの共重合体、

(g) 2 ~ 4 個の水酸基を有するポリエーテ  
ルポリオール類であつて、

1) 多価アミン、多価フェノール及びア  
ミノアルコール類の  $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$  のアルキレ  
ンオキサイド重付加物、

2)  $\text{C}_2$  以上の多価アルコール類の  $\text{C}_2 \sim$   
 $\text{C}_4$  のアルキレンオキサイド重付加物、

III)  $C_3 \sim C_4$  のアルキレンオキサイド共重合物、

IV)  $C_3 \sim C_4$  のアルキレンオキサイド重合物、

$n: 2 \sim 4$  の整数、

$l + m: 2 \sim 4$  の整数であつて、 $m \geq 0.25$ ) で表わされる熱反応型水溶性ウレタン樹脂からなることを特徴とする有機高分子材料の接着性改良剤。

られる水性分散体は、いずれも溶液安定性が悪く、短時間の間に析出分離する傾向があるため再現性ある接着が得られない場合が多かつた。即ち、ブロックイソシアネート化合物は、一般に結晶性が強いものが多く、界面活性剤と共にボールミリングする方法、イソシアネート基と反応性を有する塩形成性化合物の添加により、イオン性基を、又エチレンオキサイドなどの添加により非イオン基を導入して自己乳化させる方法によつても、安定な水分散体を得ることは難しく、また仮に水分散液の安定性を保持し得たとしても、接着に有害無益な界面活性剤あるいは、イオン性基、非イオン基を多量に含有することとなり、十分満足し得る接着レベルに到達していないのが現状であつた。なお、ブロック化イソシアネート化合物は、他の水系接着剤である、エポキシ化合物、エチレン尿素化合物、イソシアヌレート化合物などと同様、一般に硬い接着層を与えるのみであり、柔軟、強固な接着層を得ることは困難であつた。

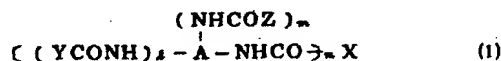
## 8. 発明の詳細な説明

本発明は、有機高分子材料の接着性改良剤に関するものであり、更に詳しくは、天然あるいは合成有機高分子材料の各種表面を接着性よく改質したり、接着剤層の接着性を強化できる熱反応型水溶性ウレタン樹脂からなる接着性改良剤に関するものである。

従来、有機高分子材料、特にポリエステル、ナイロン、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレンなど一般に接着が困難とされる合成高分子材料の接着には、遊離のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物あるいは、ウレタンプレポリマーなどが使用されてきたが、これら遊離のイソシアネート基は、湿気などにより反応し、変質しやすく、また有害、危険な有機溶媒を多量に含有するなどの欠点があり、好ましくなかつた。そこで、他の方法としては、ブロック化されたポリイソシアネートの水性分散体を用いることが種々提案されているが、これらはその水系化の手段において差があるのみで、得

本発明は、これら従来の水系接着剤の難点を解決し、安定性に優れ、且つ、柔軟な接着層を提供し得る有機高分子材料の接着性改良剤につき鋭意検討の結果、本発明に到達したものである。

本発明の接着性改良剤は、下記一般式で表わされる熱反応型水溶性ポリウレタン樹脂からなることを特徴とする。



ただし、

A: 官能数 8 ~ 5 の有機ポリイソシアネート残基。

Y: 熱処理により、イソシアネート基を遊離するブロック剤残基。

Z: 分子中、少なくとも 1 個の活性水素原子及び少なくとも 1 個のアニオン形成性基を含有する化合物の残基。

X: 2 ~ 4 個の活性水素原子を有し、平均分子量が 5000 以下である下記 (a) ~ (g) からなる群から選ばれる化合物の残基、

- (a) 2～4個の水酸基を有する多価アルコール類、
- (b) 2～4個の第1級及び／又は第2級アミノ基を有する多価アミン類、
- (c) 2～4個の第1級及び／又は第2級アミノ基と水酸基を有するアミノアルコール類、
- (d) 2～4個の水酸基を有するポリエステルポリオール類、
- (e) 2～4個の水酸基を有するポリブタジエンポリオール類及びそれらと他のビニルモノマーとの共重合体、
- (f) 2～4個の水酸基を有するポリクロロブレンポリオール類及びそれらと他のビニルモノマーとの共重合体、
- (g) 2～4個の水酸基を有するポリエーテルポリオール類であつて、
- h) 多価アミン、多価フェノール及びアミノアルコール類の $C_2 \sim C_4$ のアルキレンオキシサイド重付加物、

- h)  $C_2$ 以上の多価アルコール類の $C_2 \sim C_4$ のアルキレンオキシサイド重付加物、
- iii)  $C_2 \sim C_4$ のアルキレンオキシサイド共重合体、
- iv)  $C_2 \sim C_4$ のアルキレンオキシサイド重合体。

$n$ : 2～4の整数。

$\beta + m$ : 2～4の整数であつて、 $m \geq 0.25$ 。

すなわち、本発明の接着性改良剤は分子中に2～4個の活性水素原子を有する平均分子量5000以下の $X(H)$ と官能数3～5の有機ポリイソシアネート $A(NCO)_m$ との反応によつて得られるウレタンポリマー $((OCN)_m - A - NHCO)_n$ と $X$ の遊離のイソシアネート基の一部( $\beta \times n$ )をブロック剤 $Y-H$ によつてブロックして $(YCONH)_m X_n$ とし、残りのイソシアネート基( $m \times n$ )を分子中に活性水素原子を少なくとも1個及びアニオン形成性基を少なくとも1個有する化合物と反応させて $(ZCO NH)_m X_n$ としたものである。

次に、本発明の接着性改良剤の構成成分として代表的なものを例示すると、 $A$ を構成するポリイソシアネートには、例えばトリスー(イソシアネートヘキシル)ービユーレットポリイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート、並びにヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート等のジイソシアネート類とトリメチロールプロパン等の低分子量ポリオールとを予じめ反応させて得られるポリイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート又はトリレンジイソシアネートの8量体化物などが含まれる。

$X$ を構成する2～4個の活性水素原子を有する化合物としては、例えば

- (a) エチレングリコール、ブチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリ

エチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリスヒドロキシエチルイソシアネートなどの多価アルコール類、

- (b) エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、フェニレンジアミン、ジステレントリアミン及びこれらとアジピン酸、マレイン酸、フタル酸、ダイマー酸などとの重縮合生成物であるポリアミドポリアミンなどの多価アミン類、
- (c) エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン及びアロパノールアミンなどのアミノアルコール類、
- (d) アジピン酸、コハク酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、テフタル酸及びダイマー酸などの多価カルボン酸とエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキシレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリントリスヒドロキシエチルイソシアネートなどの多価

アルコールとの重縮合生成物又はカプロラク  
トンの開環重合で得られるラクトンポリエス  
テルポリオールなどのポリエステルポリオー  
ル類、

- (e) ポリブタジエングリコールなどのポリブタ  
ジエンポリオール及びこれとステレン、アク  
リロニトリルなど他のビニルモノマーとの共  
重合体、
- (f) ポリクロロアレングリコールなどのポリク  
ロロアレンポリオール及びこれとステレン、  
アクリロニトリルなど他のビニルモノマーと  
の共重合体、
- (g) (1) エチレンジアミン、ヘキサメチレンジア  
ミン、ジエチレントリアミンなどの多価ア  
ミン類、レゾルシン、4,4'-ジヒドロキシ  
ジフェニル-2,2'-プロパン、4,4'-ジヒ  
ドロキシジフェニルスルホンなどの多価フ  
エノール類及びモノエタノールアミン、ジ  
エタノールアミン、トリエタノールアミン  
などのアミノアルコール類に、エチレンオ

有するアルキレンオキサイド類の単独重合  
物

などが挙げられる。その他、X構成成分として  
は、一般的なポリウレタン製造に使用されるポ  
リチオエーテル、ポリアセーテル、ポリエステ  
ルアミド、アクリル系ポリオールなども使用可  
能である。

また、Yを構成するブロック剤Y-Hとして  
は、例えばフェノール、クロルフェノール、ク  
レゾールなどのフェノール類、p-sec-ブチル  
フェノール、p-tert-ブチルフェノール、p  
-sec-アミルフェノール、p-オクチルフェ  
ノール、p-ノニルフェノールなどのアルキル  
フェノール類、イソプロピルアルコール、tert  
-ブチルアルコールなどの第2級又は第3級ア  
ルコール、アセトキシム、メチルエチルケトキ  
シム、シクロヘキサノンオキシムなどのオキシ  
ム類、 $\alpha$ -カプロラクタム、 $\delta$ -バレロラクタ  
ムなどのラクタム類、マロン酸ジアルキルエス  
テル、アセチルアセトン、アセト酢酸アルキル

- キサイド、プロピレンオキサイド、ブチレ  
ンオキサイド、テトラメチレンオキサイド  
などの分子中に2~4個の炭素原子を有す  
るアルキレンオキサイド類の少なくとも1  
種を重付加したポリエーテルポリオール類、
- (h) プロピレングリコール、ブチレングリコ  
ール、ネオペンチルグリコール、トリメチ  
ロールプロパン、グリセリン、トリスヒド  
ロキシエチルイソシアヌレート、ペンタエ  
リスリトールなど分子中に8個以上の炭素  
原子を有する多価アルコール類に、分子中  
に2~4個の炭素原子を有するアルキレン  
オキサイド類の少なくとも1種を重付加し  
たポリエーテルポリオール類、
- (i) 分子中に2~4個の炭素原子を有するア  
ルキレンオキサイド類の2種以上を共重合  
させたポリエーテルグリコール類、
- (j) ポリプロピレングリコール、ポリブチレ  
ングリコール及びポリテトラメチレングリ  
コールなど分子中に8~4個の炭素原子を

エステルなどの活性メチレン化合物、 $\beta$ -ヒド  
ロキシピリジン、 $\beta$ -ヒドロキシノリンなどの  
塩基性窒素化合物並びに重亜硫酸塩などが挙げ  
られる。

更に、Zを構成する化合物としては、例えば  
タウリン、N-メチルタウリン、N-ブチルタ  
ウリン、スルファニル酸などのアミノスルホン  
酸類、グリシン、アラニンなどのアミノカルボ  
ン酸類が挙げられる。

分子中に2~4個の活性水素原子を含有する  
平均分子量5000以下の化合物 $X(H)$ と、官  
能数 $(g+m+1)$ 8~5の有機ポリイソシアネ  
ート $A(NCO)_{g+m+1}$ との反応は、従来公知の  
イソシアネート重付加反応法により、例えば  
150℃以下、好ましくは60~120℃で数分  
ないし数時間実施されればよいが、この場合、  
イソシアネート基/活性水素原子のモル比は $X$   
( $H$ )の種類、分子量及び官能数 $(n)$ に無関係に、  
使用する有機ポリイソシアネートの官能数 $(8$   
~5)によつてのみ規定される。即ち、有機ポ

リイソシアネート官能数8の場合は、イソシアネート基/活性水素原子のモル比は8であり、官能数5の場合は5であり、これにより、前記一般式の骨格をなすウレタンプレポリマー

$[(\text{NCO})_{l+m+1}-\text{A}-\text{NHCO}]_n\text{X}$  が製造される。もしも、ここでイソシアネート基と活性水素原子のモル比が、実質的に使用する有機ポリイソシアネート官能数より小であるならば、前記一般式の骨格であるウレタンプレポリマーとならないばかりか、鎖伸長反応を生じ有効イソシアネート基を減少し、場合によつては、ゲル化を生ずる。逆に、有機ポリイソシアネート官能数より大であるならば、鎖伸長反応は、起らずゲル化の懸念はないが、プレポリマー化されない有機ポリイソシアネートが一部残存することとなり、本発明の一般式を満足させず、その特徴である安定な水溶性のポリウレタン物質を与えない。

次に、遊離イソシアネートのY-Hによるブロック化反応は、適当な不活性溶媒の存在下又

条件下で、両者を混合し、付加反応が終るまで同温度に保つ。反応が完了すれば、水希釈し、固形分10~50%の透明~微濁の安定な熱反応型水溶性ウレタン樹脂である本接着性改良剤が得られる。

なお、一般式(1)の $l$ 、 $m$ に関しては、有機ポリイソシアネート $\text{A}(\text{NCO})_{l+m+1}$ の官能数は、8~5であるため、 $l+m$ は、これより1を減じた2~4となり、更に、ポリウレタン樹脂の水溶性を確保するため $(\text{ZCONH})$ 基は、分子中少なくとも1個( $m \times n \geq 1$ )は必要であるから、 $m \geq \frac{1}{n}$ となり、 $n=2 \sim 4$ であるから、 $m$ は少なくとも0.25以上でなければならない。

このような本発明の接着性改良剤すなわち(1)式で表わされる熱反応型水溶性ウレタン樹脂は、従来のブロックイソシアネート化合物に比し、非常に良好且つ安定な水溶性を与えるが、その理由については次の如く考えられる。

即ち、比較的低分子量のポリイソシアネート化合物のブロック体は、疎水性且つ、結晶性大

は不存在下に、必要に応じてトリエチルアミンなどの塩基性触媒又はジブチル錫ジフタレートなどの有機金属触媒を用いて、50~90℃の温度で実施される。

また、Z構成成分である少なくとも1個の活性水素原子及び少なくとも1個のアニオン形成性基を含有する化合物と部分ブロック化ウレタンプレポリマーとの反応は、予じめアニオン形成性基を塩型に導びき得る適当な化合物例えば、エチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルアミン、ピリジンなどの第1級、第2級及び第8級アミン類、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンのようなアルコキシ化<sup>N</sup>したアミン類の如き有機塩基類、及びアンモニア並びに水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウムの如き1個の金属の水酸化物、炭酸塩及び酸化物の如き無機塩基類により塩型状の基に変換の後、水溶液又は有機溶媒溶液として反応系に添加するのが望ましい。反応系は通常20~60℃の温度

であり、単に乳化する場合には、多量の乳化剤を使用せねば、安定な分散性は得られず、又、イオン性基を導入して自己乳化する場合にあつても、かなり多量のイオン性基の導入が不可欠である。

従つて、これら接着に有害無益な乳化剤あるいはイオン性基の増大を溶液安定性確保の必要条件とする従来の方法では、接着性能を極端に劣下せしめ、一方、接着性能を保持せんとすれば、安定性の悪いものしか得られないのが実情であつた。これに対し、本発明の熱反応型水溶性ウレタン樹脂は、分子中に2~4個の活性水素原子を含有する平均分子量5000以下の化合物と官能数8~5の有機ポリイソシアネートを、イソシアネート基/活性水素原子モル比8~5の範囲でウレタン化して得られる一般式 $[(\text{NCO})_{l+m}-\text{A}-\text{NHCO}]_n\text{X}$ のウレタンプレポリマーを用いることに特徴を有するものである。

前述のポリイソシアネート化合物に比し、本

発明の骨格をなす、このウレタンプレポリマーは、適度に、ポリイソシアネート化合物の結晶性を低下せしめた構造であり、且つ、分子当りのイソシアネート官能数を増大せしめるため、イオン形成性基導入過程における分子当りのイオン性基付与の均一性が向上する結果、安定な水溶性が得られるものと考えられる。このことは、ポリイソシアネート化合物及び本ウレタンプレポリマーの含有イソシアネート基に対する安定な水溶性を与え得る、ブロックイソシアネート基及びイオン性基導入比率において明確な差違として認められるところである。

次に、本発明の接着性改良剤のもうひとつの特徴である柔軟な接着層の提供についても、上記の如く、その骨格をなすウレタンプレポリマーの構造に起因するものである。即ち、本接着性改良剤は、ポリイソシアネートの結晶構造を適度に低下せしめるソフトセグメントとして、分子量5000以下の活性水素含有化合物を導入したウレタンプレポリマーの部分ブロック化合物

本発明の接着性改良剤を用いて、例えば軟質ポリ塩化ビニルシートとポリエステル布を接着させる場合の操作方法としては、通常ポリエステル布に本接着性改良剤を水性液として塗布又は含浸させ、次いで80~120℃で乾燥した後、軟質ポリ塩化ビニルシートと貼合わせ、約150~250℃で圧着する方法が適当である。

また、本発明の接着性改良剤は、他の水系樹脂との相溶性が良好であるので、他の水系樹脂接着剤との併用、例えば、ポリエポキシド化合物、エチレン尿素化合物、SBR、NBR等ラテックス、メラミンホルマリン樹脂、フェノールホルマリン樹脂、尿素ホルマリン樹脂、レゾルシンホルマリン樹脂、アクリルエマルジョン、ウレタンエマルジョン、デンプン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコールなどに添加することも可能である。更に、この場合、必要に応じ、若干量の界面活性剤を添加することも、又、可塑剤、顔料、充填剤などを添加することも可能である。

であり、熱処理により高分子量化することにより、ポリウレタン弾性体を形成する。

本発明の接着性改良剤は、セルロース、羊毛、絹、皮革、ゴムなどの天然有機高分子化合物、合成樹脂、合成繊維、合成ゴム、セルロース誘導体、ゴム誘導体など合成及び半合成有機高分子化合物の同種又は異種の接着又はこれらと金属、ガラスその他のセラミック材料などとの接着にいずれも有効に働くが、特にポリエステルとゴム、ナイロンとゴム、ナイロンとポリ塩化ビニル、ポリエステルとポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニルと綿、ポリプロピレンと紙などの接着性改良に著しい効果が認められる。

ここでいうポリエステル及びナイロン等には、繊維、コード、織布、不織布、編地、シート、フェルト、フィルムなどが含まれ、ゴムとしても通常の天然及び合成ゴムいずれにも効果が認められる。ポリ塩化ビニルもフィルム、シート、ボードなどその形態を問わず適用でき、軟質及び硬質いずれでもよい。

更に、本接着性改良剤の極めて特徴ある使用方法としては、接着前処理剤としての利用である。即ち、例えば、ナイロン布シートを本接着性改良剤液に浸漬後、100~120℃で、5~10分乾燥し、ナイロン布シート表面に熱反応型水溶性ウレタン樹脂である本接着性改良剤を被覆させるか、又は、更に、150~250℃で熱処理することにより、熱解離したイソシアネート化合物の自己重合物層の形成による表面改質がなされる。

このように、本接着性改良剤で被覆もしくは表面改質されたナイロン布シートは、後に、他の水系樹脂等での加熱接着処理を極めて有利且つ、容易に行なわしめることが可能である。なお、本接着性改良剤の使用量は被着材料に対し固形分で約0.5~10%程度となるように調整することが望ましい。

本接着性改良剤が、単独の接着剤として、又、他樹脂を併用で更には、接着前処理剤として、強固な接着を与える機構については、次の如く

推定される。

即ち、熱処理により、ブロック解離した遊離イソシアネート基を含有する本ウレタンプレポリマーは、各種有機材料の表面又は、内部に浸透拡散し、有機高分子材料中に含有する活性水素原子と反応するか、又は、他樹脂の活性水素原子と反応するか、又は、自己重合し、表面改質すると共に接着剤層の構築力を著しく向上せしめる結果、強力な接着を提供するものと考えられる。

本接着性改良剤は、従来のブロックイソシアネート水系分散体などに比し、水溶性が良好であり、従つて、貯蔵安定性、並びに他水系樹脂との相溶性に優れるなど飛躍的に安定性が向上し、且つ、従来の接着剤にない柔軟にして強固な接着を容易に行い得るので、工業的価値の高い画期的なものである。

次に、本発明の実施例を示すが、本発明はこれにより限定されるものではない。実施例中に部及び%とあるのは、特に断りがない限り、重

量部及び重量%を示すものである。

#### 実施例 (1)

トリス-(イソシアネートヘキシル)-ビユーレットポリイソシアネート100部とジオキササン80部の混合溶液に、エチレンジアミン5.6部( $\text{NCO}/\text{NH}_2=8$ )とジオキササン22.8部を、溶解した溶液89.5部を冷却下、25℃にて、徐々に添加した。発熱がおさまつてから加熱し、75℃で、15分反応させ、遊離イソシアネート含有量14.51%のウレタンプレポリマー-ジオキササン溶液179.5部を得た。次に、ジオキササン21.1部に、ε-カプロラクタム80.9部を溶解した溶液52部と、触媒として、テトラメチルプロピレンジアミン0.21部を50℃で加え、85℃で、90分反応させ、遊離イソシアネート含量8.71%の部分ブロックプレポリマーのジオキササン溶液281.71部を得た。次に、40%タウリンソーダ水溶液84.8部を40℃で加え、40～50℃で、80分反応後、水485.1部を加え希

#### 実施例 (1)

トリス-(イソシアネートヘキシル)-ビユーレットポリイソシアネート(遊離イソシアネート基含有量28.5%)50部と、1,6-ヘキサジオール-無水マレイン酸系エステルグリコール(水酸基価95、酸価1.6)55部( $\text{NCO}/\text{OH}=8$ )を85℃にて60分反応させ、遊離イソシアネート含有量7.46%のウレタンプレポリマー105部を得た。次に、ジオキササン21部にフェノール18.1部を溶解した溶液84.1部と、触媒として、トリエチルアミン0.21部を、60℃にて加え、85℃、60分反応させ、遊離イソシアネート含量1.88%の部分ブロックプレポリマーのジオキササン溶液189.81部を得た。次に、40%タウリンソーダ水溶液17.8部を、40℃で加え、40～50℃で80分反応後、水260部を加え希釈し、固形分80%の粘稠透明

液を得た。

#### 実施例 (3)

トリス-(イソシアネートヘキシル)-ビユーレットポリイソシアネート(遊離イソシアネート基含有量28.5%)50部と、1,6-ヘキサジオール-無水マレイン酸系エステルグリコール(水酸基価95、酸価1.6)55部( $\text{NCO}/\text{OH}=8$ )を85℃にて60分反応させ、遊離イソシアネート含有量7.46%のウレタンプレポリマー105部を得た。次に、ジオキササン21部にフェノール18.1部を溶解した溶液84.1部と、触媒として、トリエチルアミン0.21部を、60℃にて加え、85℃、60分反応させ、遊離イソシアネート含量1.88%の部分ブロックプレポリマーのジオキササン溶液189.81部を得た。次に、40%タウリンソーダ水溶液17.8部を、40℃で加え、40～50℃で80分反応後、水260部を加え希釈し、固形分80%の粘稠透明



の均一安定な水溶液 416.7 部を得た。

#### 実施例 (4)

トリスー(イソシアネートヘキシル)ービユ  
ーレットポリイソシアネート 50 部を、ポリブ  
タジエングリコール(平均分子量 8,000) 189.  
9 部(NCO/OH = 8)を 85℃で、60 分反応  
させ、遊離イソシアネート含有量 4.12% のウ  
レタンプレポリマー 189.9 部を得た。次に、ジ  
オキサン 57 部に、メチルエチルケトキシム 1  
2.2 部を溶解した溶液 69.2 部を、60℃にて加  
え、85℃で、80 分反応させ、遊離イソシアネ  
ート含有量 1.01% の部分ブロックプレポリマ  
ーのジオキサン溶液 259.1 部を得た。次に、8  
0%グリシンソーダ水溶液 14.8 部を、40℃下  
で加え、40~50℃にて、80 分反応後、水  
414.6 部を加え、希釈し、固形分 80% の粘稠  
半透明の均一安定な水溶液 688.5 部を得た。

#### 実施例 (5)

トリスー(イソシアネートヘキシル)ービユ  
シアネート含有量 20.26% のウレタンプレポリ  
マー 124.4 部を得た。次に、ジオキサン 62.2  
部に p-sec-ブチルフェノール 72 部を溶解し  
た溶液 184.2 部と触媒として、トリエチルアミ  
ン 0.25 部を 50℃にて加え徐々に加熱して、8  
5℃で、80 分反応させ遊離イソシアネート含  
量 4.0% の部分ブロックプレポリマーのジオキ  
サン溶液 258.85 部を得た。次に、40%タウ  
リンソーダ水溶液 48.6 部を、40℃で加え、40  
~50℃で、80 分反応させた後、水 552.9 部  
を加え希釈し、固形分 25% の半透明の安定な  
均一水溶液 855.4 部を得た。

#### 実施例 (7)

ポリメチレンポリフエニルポリイソシアネー  
ト 100 部と、グリセリンにプロピレンオキサ  
イドとエチレンオキサイドを 50 対 50 のモル比  
率でランダム付加したポリエーテルトリオール  
(平均分子量 500) 25 部(NCO/OH = 5)と  
を、85℃で 80 分反応させ遊離イソシアネー

ーレットポリイソシアネート 100 部とベンダ  
エリスリトール 6.8 部(NCO/OH = 8)とを 8  
5℃、50 分反応させ、遊離イソシアネート含  
量 14.72% のウレタンプレポリマー 106.8 部を  
得た。次に、ジオキサン 21.2 部にメチルエチ  
ルケトキシム 26.4 部を溶解した溶液 47.6 部を  
60℃にて加え、85℃×80 分反応させ、遊離  
イソシアネート基含量 2.71% の部分ブロック  
プレポリマーのジオキサン溶液 158.9 部を得た。  
次に、40%タウリンソーダ水溶液 25.2 部を、  
40℃で加え、40~50℃で、80 分反応後、  
水 296.9 部を加え希釈し、固形分 80% の粘稠  
均一な水溶液 476 部を得た。

#### 実施例 (6)

ポリメチレンポリフエニルポリイソシアネー  
ト(遊離イソシアネート含量 8.15%) 100 部と  
ビスフエノール A のエチレンオキサイド 2 モル  
付加物(水酸基価 85.4) 24.4 部(NCO/OH =  
5)とを、85℃×80 分反応させ、遊離イソ

ト含有量 20.15% のウレタンプレポリマー 125  
部を得た。次に、ジオキサン 87.5 部に p-sec-  
ブチルフェノール 81 部を溶解した溶液 118.5  
部と触媒として、トリエチルアミン 0.25 部を 5  
0℃にて加え、徐々に加熱して、85℃で、80  
分反応させ遊離イソシアネート含量 2.05% の  
部分ブロックプレポリマーのジオキサン溶液 2  
48.75 部を得た。次に、40%タウリンソーダ  
水溶液 22.4 部を 40℃で加え、40~50℃で 8  
0 分反応後、水 808.85 部を加え希釈し、固形  
分 20% のやや濁った均一水溶液 1,075 部を得  
た。

#### 比較例 (1)ーブロックポリイソシアネート化 合物のボールミリング品ー

トリメチロールプロパン 1 モルに、トリレン  
ジイソシアネート(2,4-, 2,6-異性体比 80 :  
20) 8 モルを反応させて得た遊離イソシアネ  
ート基含有量 18.2% のトリイソシアネートを  
フェノールで全ブロックしたブロックポリイソ

シフネート化合物 200 部、スルホコハク酸ジアルキルエステル型アニオン活性剤 10 部、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル型非イオン活性剤 (HLB12) 2 部、水 894 部をボールミルにて、24 時間処理し、固形分 85 % の水性分散液 606 部を得た。このものは、約 1 日放置後にブロックポリイソシフネート化合物の分離析出が認められた。

比較例 (2) 一部分ブロックポリイソシフネート化合物の自己乳化品

ポリメチレンポリフェニルイソシフネート 100 部に、ジオキサン 50 部に、p-sec-ブチルフェノール 84.4 部を溶解した溶液 184.4 部と、触媒として、トリエチルアミン 0.2 部とを加え、85℃で、80 分反応し、遊離イソシフネート含量 7.81 % の部分ブロックポリイソシフネートのジオキサン溶液 234.6 部を得た。次に、40 % タウリンソーダ水溶液 68.4 部を 40℃で加え、40 ~ 50℃で 80 分反応後、水 494

2 部を加え、希釈し、固形分 80 % のやや濁った水性分散液 706 部を得た。このものは、約 2 日放置後底部に砂状の沈殿物の析出が認められた。

比較例 (3) 一部分ブロック化ウレタンポリマーの活性剤による乳化品

トリスー(イソシフネートヘキシル)ービユーレットポリイソシフネート 50 部と 1,8-ヘキサジオールー無水マレイン酸系エステルグリコール(水酸基価 95、酸価 1.6) 55 部(NCO/OH = 8)を 85℃にて 80 分反応させ、遊離イソシフネート含量 7.46 % のウレタンプレポリマー 105 部を得た。次に、ジオキサン 21 部にフェノール 17.5 部を溶解した溶液 38.5 部と、触媒として、トリエチルアミン 0.21 部を 60℃にて加え、85℃で、80 分反応させ、全フェニルブロックウレタンプレポリマーのジオキサン溶液 148.71 部を得た。次に、スルホコハク酸ジアルキルエステル型アニオン活性剤 10 部、

表 - 1

項目	はく離強度 (kg/25cm)	柔軟性 <sup>(*)</sup>	溶液安定性 <sup>(**)</sup>
実施例 (1)	9.7	△	○
" (2)	10.5	△	○
" (3)	18.5	○	○
" (4)	10.4	○	○
" (5)	12.8	△	○
" (6)	10.7	△	○
" (7)	9.5	△	○
比較例 (1)	5.8	×	×
" (2)	8.2	×	×
" (3)	7.6	○	△

\*) 柔軟性：○軟、△やや硬、×硬

\*\*) 溶液安定性：○良好、△やや不良、×不良

ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル型非イオン活性剤 2 部を加え、均一に溶解後、攪拌下に水 292.6 部を徐々に加え、固形分 80 % の乳化分散液 448.8 部を得た。

実施例 (8)

実施例 (1) ~ (7) 及び比較例 (1) ~ (3) で得た溶液に、ナイロン布を浸漬し固形分付着量約 2.0 % になるように絞り取った後、100℃で 10 分間予備乾燥した。次に、このナイロン布を軟質塩化ビニルシート上に置き、150℃、8kg/cm<sup>2</sup> の条件下で、8 分間熱処理した。

得られたシートを幅 2.5 cm × 長さ 1.0 cm に切り取り、引張試験機により、はく離強度を測定した。はく離強度及び接着層の柔軟性並びに溶液安定性のテスト結果を表 - 1 に示す。

表 - 1 からわかる如く、実施例 (1) ~ (7) の本発明に従った接着性改良剤は、比較例 (1) ~ (3) に示した従来公知のブロックイソシフネート及びブロックウレタンプレポリマーの水系分散液に比し、はく離強度大であり、且つ、柔軟な接着層を与える等優れた接着性能を有しており、溶液安定性の大幅な改良もなされた。

## 実施例 (9)

実施例(1)～(7)及び比較例(1)～(3)の接着剤溶液に、ナイロンコードを浸漬し固形分付着量約2.0%とした後、120℃、8分乾燥した。次に、この乾燥コードをRFL(レゾルシン・ホルマリン・ラタックス)に浸漬し、RFL固形分付着量約8.0%となるよう調整の後、200℃、2分間熱処理した。次いで、この処理コードを天然ゴムに埋込み、150℃、80分加熱した後、はく離強度、並びに引抜強度及び曲げ硬さを測定した。又、比較のため、RFL(付着量約5%)のみで処理した時のはく離、引抜強度、曲げ硬さを測定し、これをブランク(100)とした時の指数により、表-2に試験結果を示す。

表 - 2

	はく離強度	引抜強度	曲げ硬さ
実施例 (1)	122	98	101
" (2)	148	104	97
" (3)	161	114	84
" (4)	152	128	72
" (5)	185	181	86
" (6)	124	112	105
" (7)	115	115	92
比較例 (1)	108	85	121
" (2)	92	98	108
" (3)	110	117	95
ブランク	100	100	100

上表から、実施例(1)～(7)の接着性改良剤は、比較例(1)～(3)に示した従来公知のものに対し、明らかに柔軟、強固な接着が得られることがわかる。

## 実施例 10

実施例(1)～(7)及び比較例(1)～(3)の接着剤溶液を用い、厚さ1mm硬度60のゴムシート、厚さ

0.5mmのポリエチレンテレフタレートフィルム及び厚さ0.04mmのポリプロピレンフィルムを各々5×10cmに切断し、5×5cmの部分に、各々固形分20%溶液を均一に塗布し、貼り合せて、2kg/cm<sup>2</sup>の加圧下、100℃で10分予備乾燥し、更に150℃で10分熱処理して接着した。それらについて、接着はく離強度を測定した結果を表-8に示す。

表 - 8

	接着はく離強度(kg/cm)		
	ゴムシート	ポリエチレンテレフタレート	ポリプロピレン
実施例 (1)	27.1	18.6	8.7
" (2)	24.5	16.8	2.9
" (3)	28.7	19.5	8.4
" (4)	29.9	15.7	2.6
" (5)	25.2	16.1	8.8
" (6)	30.6	21.8	8.2
" (7)	26.8	19.4	8.2
比較例 (1)	20.6	15.4	2.1
" (2)	20.5	18.8	2.8
" (3)	28.8	14.2	1.9

上表より、本発明の接着性改良剤は、いずれも、比較例(1)～(3)に示した公知のものに比し、良好な接着性を与えることがわかる。

## 実施例 11

実施例(1)～(7)、及び比較例(1)～(3)を接着剤として5×10cmに切断した市販ベニア板(厚さ4mm)の端<sup>から</sup>5×5cmの部分に、固形分20%溶液を均一に塗布し、各々5×15cmに切断した厚さ0.5mmの軟質塩化ビニルシートと貼合せ、100℃のオーブン中で10分間予備乾燥した。次に、ホットプレスで、150℃、5分間、2kg/cm<sup>2</sup>の条件で熱処理し、得られた複合材料の180℃はく離強度を測定した。その結果を表-4に示す。

表 - 4

		はく離強度 (kg)
実施例	(1)	1 8. 5
"	(2)	1 5. 7
"	(3)	1 7. 8
"	(4)	1 5. 9
"	(5)	1 5. 1
"	(6)	1 9. 5
"	(7)	1 7. 4
比較例	(1)	1 4. 7
"	(2)	1 1. 8
"	(3)	1 3. 4